

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号  
特開2002-50359  
(P2002-50359A)

(43) 公開日 平成14年2月15日 (2002.2.15)

(51) Int.Cl. <sup>7</sup>	識別記号	F I	テーマコード <sup>*</sup> (参考)
H 0 1 M	4/58	H 0 1 M 4/58	5 H 0 2 9
	4/02	4/02	C 5 H 0 5 0
	4/04	4/04	A
	4/62	4/62	Z
	10/40	10/40	Z
審査請求 未請求 請求項の数38 O L (全 13 頁)			

(21) 出願番号 特願2000-237893 (P2000-237893)

(22) 出願日 平成12年8月7日 (2000.8.7)

(71) 出願人 000003968

三菱化学株式会社

東京都千代田区丸の内二丁目3番2号

(72) 発明者 志塚 賢治

神奈川県横浜市青葉区鴨志田町1000番地

三菱化学株式会社横浜総合研究所内

(74) 代理人 100103997

弁理士 長谷川 暁司

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 リチウム二次電池用正極材料の製造方法及びリチウム二次電池用正極材料

(57) 【要約】

【目的】 リチウム遷移金属酸化物を使用した場合、電池特性の低下が起こりにくくなるように改善されたリチウム二次電池用正極材料が求められていた。

【解決手段】 リチウム遷移金属酸化物に対し、加熱処理及び／又は減圧処理工程を施した後、処理後のリチウム遷移金属酸化物の表面の吸着サイトに吸着可能な化合物(A)を混合することを特徴とするリチウム二次電池用正極材料の製造方法。(但し化合物(A)は電池に特性を与える化合物である。)

## 【特許請求の範囲】

【請求項1】 リチウム遷移金属酸化物に対し、加熱処理及び／又は減圧処理工程を施した後、処理後のリチウム遷移金属酸化物の表面の吸着サイトに吸着可能な化合物(A)を混合することを特徴とするリチウム二次電池用正極材料の製造方法。(但し化合物(A)は電池に特性を与える化合物である。)

【請求項2】 加熱処理及び／又は減圧処理工程が、100～200℃かつ大気圧以下の状態を0.5～24時間保持するものであることを特徴とする請求項1に記載のリチウム二次電池用正極材料の製造方法。

【請求項3】 加熱処理及び／又は減圧処理工程が、室温～200℃かつ1 torr以下の状態を0.5～24時間保持するものであることを特徴とする請求項1に記載のリチウム二次電池用正極材料の製造方法。

【請求項4】 リチウム遷移金属酸化物を、100～200℃かつ大気圧以下の状態を0.5～24時間保持した後、水酸基に吸着可能な化合物(A)を混合することを特徴とするリチウム二次電池用正極材料の製造方法。(但し化合物(A)は電池に特性を与える化合物である。)

【請求項5】 リチウム遷移金属酸化物を、室温～200℃かつ1 torr以下の状態を0.5～24時間保持した後、水酸基に吸着可能な化合物(A)を混合することを特徴とするリチウム二次電池用正極材料の製造方法。(但し化合物(A)は電池に特性を与える化合物である。)

【請求項6】 加熱処理及び／又は減圧処理工程の後、加熱処理及び／又は減圧処理により発生したガスを排気することを特徴とする請求項1～5のいずれかに記載のリチウム二次電池用正極材料の製造方法。

【請求項7】 加熱処理及び／又は減圧処理工程の後、化合物(A)の混合が終了するまでの作業工程が、露点-30℃以下の乾燥雰囲気下で行われることを特徴とする請求項1～6のいずれかに記載のリチウム二次電池用正極材料の製造方法。

【請求項8】 リチウム遷移金属酸化物が、スピネル構造もしくは層状構造をもつリチウムマンガニ酸化物であることを特徴とする請求項1～7のいずれかに記載のリチウム二次電池用正極材料の製造方法。

【請求項9】 リチウム遷移金属酸化物が、立方晶スピネル構造を有しMnサイトの一部が他元素で置換されたリチウムマンガニ酸化物であることを特徴とする請求項1～8のいずれかに記載のリチウム二次電池用正極材料の製造方法。

【請求項10】 リチウムマンガニ酸化物表面の物理吸着水を除去して表面水酸基を露出させ、次いで表面水酸基を吸着サイトとして吸着可能な化合物(A)を混合することにより、表面水酸基に化合物(A)を吸着させることを特徴とするリチウム二次電池用正極材料の製造方法。(但し化合物(A)は電池に特性を与える化合物であ

る。)

【請求項11】 リチウムマンガニ酸化物表面の物理吸着水の除去が、100～200℃かつ大気圧以下の状態を0.5～24時間保持することにより行われることを特徴とする請求項10に記載のリチウム二次電池用正極材料の製造方法。

【請求項12】 リチウムマンガニ酸化物表面の物理吸着水の除去が、室温～200℃かつ1 torr以下の状態を0.5～24時間保持することにより行われることを特徴とする請求項10に記載のリチウム二次電池用正極材料の製造方法。

【請求項13】 化合物(A)が、非共有電子対及び／又は $\pi$ 電子を持つ分子を有する化合物であることを特徴とする請求項1～12のいずれかに記載のリチウム二次電池用正極材料の製造方法。

【請求項14】 化合物(A)が、窒素、リン、砒素、アンチモン、酸素、硫黄、セレン、テルル、フッ素、塩素、臭素、ヨウ素から選択される少なくとも1種以上の元素を有する化合物であることを特徴とする請求項1～13のいずれかに記載のリチウム二次電池用正極材料の製造方法。

【請求項15】 化合物(A)が、ヘテロ原子として窒素、酸素、硫黄から選択される少なくとも1種以上の原子を環内構成元素に含む複素環化合物であることを特徴とする請求項1～14のいずれかに記載のリチウム二次電池用正極材料の製造方法。

【請求項16】 化合物(A)の配合量が、リチウム遷移金属酸化物に対して0.1～10モル%であることを特徴とする請求項1～15のいずれかに記載のリチウム二次電池用正極材料の製造方法。

【請求項17】 リチウム遷移金属酸化物に対し、加熱処理及び／又は減圧処理工程を施した後、該処理後のリチウム遷移金属酸化物の表面の吸着サイトに吸着可能な化合物(A)を混合したリチウム二次電池用正極材料。(但し化合物(A)は電池に特性を与える化合物である。)

【請求項18】 加熱処理及び／又は減圧処理工程が、100～200℃かつ大気圧以下の状態を0.5～24時間保持するものであることを特徴とする請求項17に記載のリチウム二次電池用正極材料。

【請求項19】 加熱処理及び／又は減圧処理工程が、室温～200℃かつ1 torr以下の状態を0.5～24時間保持するものであることを特徴とする請求項17に記載のリチウム二次電池用正極材料。

【請求項20】 リチウム遷移金属酸化物を、100～200℃かつ大気圧以下の状態で0.5～24時間保持した後、水酸基に吸着可能な化合物(A)を混合したリチウム二次電池用正極材料。(但し化合物(A)は電池に特性を与える化合物である。)

【請求項21】 リチウム遷移金属酸化物を、室温～2

0.0℃かつ1 torr以下の状態で0.5～24時間保持した後、水酸基に吸着可能な化合物(A)を混合したリチウム二次電池用正極材料。(但し化合物(A)は電池に特性を与える化合物である。)

【請求項22】 加熱処理及び／又は減圧処理工程の後、加熱処理及び／又は減圧処理により発生したガスを排気することを特徴とする請求項17～21のいずれかに記載のリチウム二次電池用正極材料。

【請求項23】 加熱処理及び／又は減圧処理工程の後、化合物(A)の混合が終了するまでの作業工程が、露点-30℃以下の乾燥雰囲気下で行われることを特徴とする請求項17～22のいずれかに記載のリチウム二次電池用正極材料。

【請求項24】 リチウムマンガン酸化物表面の物理吸着水を除去して表面水酸基を露出させ、次いで表面水酸基を吸着サイトとして吸着可能な化合物(A)を混合することにより、表面水酸基に化合物(A)を吸着させたりリチウム二次電池用正極材料。(但し化合物(A)は電池に特性を与える化合物である。)

【請求項25】 リチウムマンガン酸化物表面の物理吸着水の除去が、100～200℃かつ大気圧以下の状態を0.5～24時間保持することにより行われることを特徴とする請求項24に記載のリチウム二次電池用正極材料。

【請求項26】 リチウムマンガン酸化物表面の物理吸着水の除去が、室温～200℃かつ1 torr以下の状態を0.5～24時間保持することにより行われることを特徴とする請求項24に記載のリチウム二次電池用正極材料。

【請求項27】 リチウムマンガン酸化物の表面に、リチウムマンガン酸化物の表面水酸基を介して化合物(A)が吸着したリチウム二次電池用正極材料。(但し化合物(A)は電池に特性を与える化合物である。)

【請求項28】 化合物(A)が、非共有電子対及び／又はπ電子を持つ分子を有する化合物であることを特徴とする請求項17～27のいずれかに記載のリチウム二次電池用正極材料。

【請求項29】 化合物(A)が、窒素、リン、砒素、アンチモン、酸素、硫黄、セレン、テルル、フッ素、塩素、臭素、ヨウ素から選択される少なくとも1種以上の元素をする化合物であることを特徴とする請求項17～28のいずれかに記載のリチウム二次電池用正極材料。

【請求項30】 化合物(A)が、ヘテロ原子として窒素、酸素、硫黄から選択される少なくとも1種以上の原子を環内構成元素に含む複素環化合物であることを特徴とする請求項17～29のいずれかに記載のリチウム二次電池用正極材料。

【請求項31】 化合物(A)の配合量が、リチウム遷移金属酸化物に対して0.1～20モル%であることを特徴とする請求項17～30のいずれかに記載のリチウム

二次電池用正極材料。

【請求項32】 リチウム遷移金属酸化物が、スピネル構造もしくは層状構造をもつリチウムマンガン酸化物であることを特徴とする請求項17～31のいずれかに記載のリチウム二次電池用正極材料。

【請求項33】 リチウム遷移金属酸化物が、立方晶スピネル構造を有しMnサイトの一部が他元素で置換されたりリチウムマンガン酸化物であることを特徴とする請求項17～32のいずれかに記載のリチウム二次電池用正極材料。

【請求項34】 他元素が、Al、Ti、V、Cr、Fe、Li、Co、Ni、Cu、Zn、Mg、Ga、Zrからなる群から選ばれることを特徴とする請求項33に記載のリチウム二次電池用正極材料。

【請求項35】 リチウムマンガン酸化物のBET比表面積が0.3～1.5 m<sup>2</sup>/gであることを特徴とする請求項17～34のいずれかに記載のリチウム二次電池用正極材料。

【請求項36】 請求項17～35のいずれかに記載のリチウム二次電池用正極材料を含むことを特徴とするリチウム二次電池用正極。

【請求項37】 請求項17～35のいずれかに記載のリチウム二次電池用正極材料を含む正極と、負極及び電解質を有することを特徴とするリチウム二次電池。

【請求項38】 負極の活物質が炭素材料であることを特徴とする請求項37に記載のリチウム二次電池。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】本発明はリチウム二次電池用正極材料の製造方法及びリチウム二次電池用正極材料に関し、更にはそれを使用した正極及びリチウム二次電池に関する。

【0002】

【従来の技術】近年のリチウム二次電池用正極活物質の改良はめざましく、高価なLiCoO<sub>2</sub>に替わって、LiNiO<sub>2</sub>、LiMn<sub>2</sub>O<sub>4</sub>などの比較的安価で資源的にも豊富な遷移金属元素からなる複合酸化物が実用段階に入りつつある。リチウムニッケル酸化物は、充放電容量が大きい、高温サイクル特性に優れるというメリットを有している。しかし一方で、酸化物自体の貯蔵時の経時劣化が大きい等の問題を抱えている。リチウムマンガン酸化物は、特に構成元素としてのマンガンが資源的に豊富であり、かつ過充電での安全性が高いというメリットを有している。しかし一方で、高温環境下になるとサイクル特性や保存特性といった実用に際して重要な特性が、支障をきたすレベルに低下してしまうという問題点を抱えている。前記した様な各々の活物質が抱える問題を克服することが実用的なリチウム二次電池用正極活物質とするための課題である。

【0003】例えば、リチウムニッケル酸化物において

は貯蔵時の周囲の雰囲気(湿度や炭酸ガス)を制御するなど、経時劣化が進行しないような対策がとられている。しかし、貯蔵時および使用時の環境を常時一定に制御することは工業的には極めて困難であり、結局のところ上記のような原因によって電池特性にばらつきが発生しやすいというのが実情である。

【0004】リチウムマンガン酸化物においては高温環境下での特性改良を目的とした検討が精力的に行われ、報告されている。例えば、J. Electrochem. soc., Vol. 145, No. 8 (1998) 2726-2732ではリチウムマンガン酸化物のMnの一部をGaやCrのような他元素で置換したものが開示され、Electrochemical Society Proceedings Volume 97-18, 494ではMnの一部をCoで置換したり、酸素の一部をFで置換して結晶構造の安定性向上を図ったものが開示されている。しかし、これらは負極として金属リチウムを使用した時の結果であって、炭素材料のような実用的な負極材料との組み合わせにおいては、さらなる性能の向上が求められているのが実情である。

【0005】また、マンガン系リチウム二次電池においては高温環境下でマンガンが溶出しやすいことが高温保存劣化や高温サイクル劣化の問題点として指摘されており、例えば正極活物質表面を処理したり、正極材中にMn溶出抑制効果のある物質を添加するといった検討も鋭意行われている。しかしながら、近年のリチウム二次電池の高性能化の要求レベルは高く、高温環境下でのサイクル特性は更なる性能向上が求められている。

【0006】ところで、特許第3024636号ではスピネル型リチウムマンガン複合酸化物と特定の比表面積又は粒径を持つリチウムニッケル複合酸化物とを組み合わせるにより高温特性向上を図ったとしている。しかし、依然として比較的高価で資源的にも豊富とは言えないニッケルを主成分とするリチウムニッケル酸化物を使用しなければならないことや、それに加え複数の活物質を組み合わせる使用することによる工業的プロセスの煩雑化及びコストアップの問題を抱えることになり、必ずしも好ましい改善とは言い難い。

【0007】また、リチウム遷移金属酸化物は一般に、その保存環境により電池性能にばらつきが生じるという問題も有していた。また更に、電池の特性向上のために種々の化合物が正極材や電解液に配合されているが、従来の方法では単にその化合物の配合目的の効果のみしか発現せず、電池特性の低下が起りにくくなるような改善は期待できなかった。

【0008】

【発明が解決しようとする課題】本発明は正極活物質としてリチウム遷移金属酸化物を使用した場合、電池特性の低下が起りにくくなるように改善されたリチウム二次電池用正極材料の製造方法及びその正極材料、リチウム二次電池用正極及びリチウム二次電池を提供しようとするものである。

【0009】

【課題を解決するための手段】結晶の表面原子は結合が不飽和であるので反応性に富み、不純物を吸着しやすい。通常の条件下では、金属酸化物表面は表面水酸基をはじめとして種々の吸着質を保持しており、更に常温、大気中においては通常、水を吸着して物理吸着水(表面水酸基と水分子とが水素結合を介して吸着)を保持していると考えられる。より厳密には金属酸化物の表面状態は複雑であり、遷移金属元素の種類や組成、結晶構造等によって異なってくると考えられる。このことはリチウム遷移金属酸化物の場合においても当てはまる。前記したことを鑑みると、活物質の種類が異なる場合、例えばリチウムニッケル酸化物とリチウムマンガン酸化物とで特性が異なる理由の一つとして各々の表面状態の違いが挙げられるのではないかと考えた。更には、保存環境による電池性能のばらつきも、保存環境の違いにより表面状態の違いを生じるためと考えられる。

【0010】リチウムニッケル酸化物を純水中に浸漬させると、浸漬水のpHは強塩基性となる。また、リチウムニッケル酸化物を大気中に放置しておく、水分や炭酸ガスを経時的に吸収して劣化する。これらの結果から、リチウムニッケル酸化物の場合、気相中に存在する水を解離吸着して表面水酸基を生ずるが、吸着するのは水素イオンのみで、代わりにLiイオンが放出され、かつ解離した水酸化物イオンが取り残されていることで電気中性が保たれていると推察される。表面に生成した水酸化リチウムは大気中の炭酸ガスと反応するため、経時的に炭酸濃度が増加し、表面は主として炭酸リチウムで覆われた状態になっていると思われる。

【0011】炭酸リチウムで表面が覆われたリチウムニッケル酸化物を正極活物質として使用したリチウム二次電池は、抵抗の増大を引き起こす結果、出力特性や低温特性を低下させ、また充放電容量が低下する等、種々の影響を及ぼす。一方、スピネル型リチウムマンガン酸化物を純水中に浸漬させても、浸漬水のpHはリチウムニッケル酸化物のような強塩基性を示さない。また、該酸化物を大気中に放置しておいても、炭酸ガスの経時的な吸収は殆ど観測されない。これらの結果から、リチウムマンガン酸化物の場合、気相中に存在する水を解離吸着して表面水酸基を生ずるが、解離した水素イオンと水酸化物イオンを共に吸着し、Liイオンを放出することがないと推察される。従ってリチウムマンガン酸化物は、まず表面水酸基で覆われ、更に水素結合を介して水分子が物理吸着した状態で安定に存在していると推察される。

【0012】物理吸着水を保持したリチウムマンガン酸化物を正極活物質として使用したリチウム二次電池は、該吸着水によって電解液の分解を引き起こす等、非水系電池にとって致命的な影響を及ぼす。特に、高温環境下においては該活物質表面が活性な状態となり、触媒的作用による電池内部の劣化反応を引き起こすと考えられ、

この触媒的作用が吸着水の存在によって助長されると考えた。

【0013】本発明者は、リチウム遷移金属酸化物の表面状態を調整する処理工程と、前記処理により調整された酸化物表面が再び好ましくない吸着質によって吸着した状態に戻らないように、調整された吸着サイトに適当な化合物を吸着させるための混合工程とを施した正極材料を用いると、電池特性が改善されることを見出し、本発明を完成するに至った。前述の適当な化合物は、電池特性を低下させない化合物であればよいが、本発明においては、電池のある特性を向上させるために配合する種々の化合物を用いれば、該化合物の配合の目的とする効果を発現するとともに、本発明の目的とする「電池特性の低下が起こりにくくなるような改善」の効果を発現することができる。

【0014】即ち、本発明の要旨は、下記(1)～(38)に存する。

(1) リチウム遷移金属酸化物に対し、加熱処理及び／又は減圧処理工程を施した後、処理後のリチウム遷移金属酸化物の表面の吸着サイトに吸着可能な化合物(A)を混合することを特徴とするリチウム二次電池用正極材料の製造方法。(但し化合物(A)は電池に特性を与える化合物である。)

(2) 加熱処理及び／又は減圧処理工程が、100～200℃かつ大気圧以下の状態を0.5～24時間保持するものであることを特徴とする上記(1)に記載のリチウム二次電池用正極材料の製造方法。

【0015】(3) 加熱処理及び／又は減圧処理工程が、室温～200℃かつ1 torr以下の状態を0.5～24時間保持するものであることを特徴とする上記(1)に記載のリチウム二次電池用正極材料の製造方法。

(4) リチウム遷移金属酸化物を、100～200℃かつ大気圧以下の状態を0.5～24時間保持した後、水酸基に吸着可能な化合物(A)を混合することを特徴とするリチウム二次電池用正極材料の製造方法。(但し化合物(A)は電池に特性を与える化合物である。)

(5) リチウム遷移金属酸化物を、室温～200℃かつ1 torr以下の状態を0.5～24時間保持した後、水酸基に吸着可能な化合物(A)を混合することを特徴とするリチウム二次電池用正極材料の製造方法。(但し化合物(A)は電池に特性を与える化合物である。)

(6) 加熱処理及び／又は減圧処理工程の後、加熱処理及び／又は減圧処理により発生したガスを排気することを特徴とする上記(1)～(5)のいずれかに記載のリチウム二次電池用正極材料の製造方法。

【0016】(7) 加熱処理及び／又は減圧処理工程の後、化合物(A)の混合が終了するまでの作業工程が、露点-30℃以下の乾燥雰囲気下で行われることを特徴とする上記(1)～(6)のいずれかに記載のリチウム二次電池用正極材料の製造方法。

(8) リチウム遷移金属酸化物が、スピネル構造もしくは層状構造をもつリチウムマンガン酸化物であることを特徴とする上記(1)～(7)のいずれかに記載のリチウム二次電池用正極材料の製造方法。

【0017】(9) リチウム遷移金属酸化物が、立方晶スピネル構造を有しMnサイトの一部が他元素で置換されたリチウムマンガン酸化物であることを特徴とする上記(1)～(8)のいずれかに記載のリチウム二次電池用正極材料の製造方法。

(10) リチウムマンガン酸化物表面の物理吸着水を除去して表面水酸基を露出させ、次いで表面水酸基を吸着サイトとして吸着可能な化合物(A)を混合することにより、表面水酸基に化合物(A)を吸着させることを特徴とするリチウム二次電池用正極材料の製造方法。(但し化合物(A)は電池に特性を与える化合物である。)

(11) リチウムマンガン酸化物表面の物理吸着水の除去が、100～200℃かつ大気圧以下の状態を0.5～24時間保持することにより行われることを特徴とする上記(10)に記載のリチウム二次電池用正極材料の製造方法。

【0018】(12) リチウムマンガン酸化物表面の物理吸着水の除去が、室温～200℃かつ1 torr以下の状態を0.5～24時間保持することにより行われることを特徴とする上記(10)に記載のリチウム二次電池用正極材料の製造方法。

(13) 化合物(A)が、非共有電子対及び／又は $\pi$ 電子を持つ分子を有する化合物であることを特徴とする上記(1)～(12)のいずれかに記載のリチウム二次電池用正極材料の製造方法。

【0019】(14) 化合物(A)が、窒素、リン、砒素、アンチモン、酸素、硫黄、セレン、テルル、フッ素、塩素、臭素、ヨウ素から選択される少なくとも1種以上の元素を有する化合物であることを特徴とする上記(1)～(13)のいずれかに記載のリチウム二次電池用正極材料の製造方法。

(15) 化合物(A)が、ヘテロ原子として窒素、酸素、硫黄から選択される少なくとも1種以上の原子を環内構成元素に含む複素環化合物であることを特徴とする上記(1)～(14)のいずれかに記載のリチウム二次電池用正極材料の製造方法。

【0020】(16) 化合物(A)の配合量が、リチウム遷移金属酸化物に対して0.1～10モル%であることを特徴とする上記(1)～(15)のいずれかに記載のリチウム二次電池用正極材料の製造方法。

(17) リチウム遷移金属酸化物に対し、加熱処理及び／又は減圧処理工程を施した後、該処理後のリチウム遷移金属酸化物の表面の吸着サイトに吸着可能な化合物(A)を混合したリチウム二次電池用正極材料。(但し化合物(A)は電池に特性を与える化合物である。)

(18) 加熱処理及び／又は減圧処理工程が、100～

200℃かつ大気圧以下の状態を0.5～24時間保持するものであることを特徴とする上記(17)に記載のリチウム二次電池用正極材料。

【0021】(19)加熱処理及び／又は減圧処理工程が、室温～200℃かつ1torr以下の状態を0.5～24時間保持するものであることを特徴とする上記(17)に記載のリチウム二次電池用正極材料。

(20)リチウム遷移金属酸化物を、100～200℃かつ大気圧以下の状態で0.5～24時間保持した後、水酸基に吸着可能な化合物(A)を混合したリチウム二次電池用正極材料。(但し化合物(A)は電池に特性を与える化合物である。)

(21)リチウム遷移金属酸化物を、室温～200℃かつ1torr以下の状態で0.5～24時間保持した後、水酸基に吸着可能な化合物(A)を添加し、混合したリチウム二次電池用正極材料。

【0022】(22)加熱処理及び／又は減圧処理工程の後、加熱処理及び／又は減圧処理により発生したガスを排気することを特徴とする上記(17)～(21)のいずれかに記載のリチウム二次電池用正極材料。

(23)加熱処理及び／又は減圧処理工程の後、化合物(A)の混合が終了するまでの作業工程が、露点-30℃以下の乾燥雰囲気下で行われることを特徴とする上記(17)～(22)のいずれかに記載のリチウム二次電池用正極材料。

【0023】(24)リチウムマンガン酸化物表面の物理吸着水を除去して表面水酸基を露出させ、次いで表面水酸基を吸着サイトとして吸着可能な化合物(A)を混合することにより、表面水酸基に化合物(A)を吸着させたリチウム二次電池用正極材料。(但し化合物(A)は電池に特性を与える化合物である。)

(25)リチウムマンガン酸化物表面の物理吸着水の除去が、100～200℃かつ大気圧以下の状態を0.5～24時間保持することにより行われることを特徴とする上記(24)に記載のリチウム二次電池用正極材料。

【0024】(26)リチウムマンガン酸化物表面の物理吸着水の除去が、室温～200℃かつ1torr以下の状態を0.5～24時間保持することにより行われることを特徴とする上記(24)に記載のリチウム二次電池用正極材料。

(27)リチウムマンガン酸化物の表面に、リチウムマンガン酸化物の表面水酸基を介して化合物(A)が吸着したリチウム二次電池用正極材料。(但し化合物(A)は電池に特性を与える化合物である。)

(28)化合物(A)が、非共有電子対及び／又は $\pi$ 電子を持つ分子を有する化合物であることを特徴とする上記(17)～(27)のいずれかに記載のリチウム二次電池用正極材料。

【0025】(29)化合物(A)が、窒素、リン、砒素、アンチモン、酸素、硫黄、セレン、テルル、フッ

素、塩素、臭素、ヨウ素から選択される少なくとも1種以上の元素をする化合物であることを特徴とする上記

(17)～(28)のいずれかに記載のリチウム二次電池用正極材料。

(30)化合物(A)が、ヘテロ原子として窒素、酸素、硫黄から選択される少なくとも1種以上の原子を環内構成元素に含む複素環化合物であることを特徴とする上記(17)～(29)のいずれかに記載のリチウム二次電池用正極材料。

【0026】(31)化合物(A)の配合量が、リチウム遷移金属酸化物に対して0.1～20mol%であることを特徴とする上記(17)～(30)のいずれかに記載のリチウム二次電池用正極材料。

(32)リチウム遷移金属酸化物が、スピネル構造もしくは層状構造をもつリチウムマンガン酸化物であることを特徴とする上記(17)～(31)のいずれかに記載のリチウム二次電池用正極材料。

【0027】(33)リチウム遷移金属酸化物が、立方晶スピネル構造を有しMnサイトの一部が他元素で置換されたリチウムマンガン酸化物であることを特徴とする上記(17)～(32)のいずれかに記載のリチウム二次電池用正極材料。

(34)他元素が、Al、Ti、V、Cr、Fe、Li、Co、Ni、Cu、Zn、Mg、Ga、Zrからなる群から選ばれることを特徴とする上記(33)に記載のリチウム二次電池用正極材料。

【0028】(35)リチウムマンガン酸化物のBET比表面積が0.3～1.5m<sup>2</sup>/gであることを特徴とする上記(17)～(34)のいずれかに記載のリチウム二次電池用正極材料。

(36)上記(17)～(35)のいずれかに記載のリチウム二次電池用正極材料を含むことを特徴とするリチウム二次電池用正極。

【0029】(27)上記(17)～(35)のいずれかに記載のリチウム二次電池用正極材料を含む正極と、負極及び電解質を有することを特徴とするリチウム二次電池。

(38)負極の活物質が炭素材料であることを特徴とする上記(37)に記載のリチウム二次電池。

【0030】

【発明の実施の形態】本発明においては、リチウム遷移金属酸化物に対し、加熱処理及び／又は減圧処理工程を施した後、該処理後のリチウム遷移金属酸化物の表面の吸着サイトに吸着可能な化合物(A)を混合することを必須とする。本発明において「加熱処理及び／又は減圧処理」は、リチウム遷移金属酸化物の表面状態を調整するための処理工程である。通常の条件下では、金属酸化物表面は表面水酸基をはじめとして種々の吸着質を保持しており、更に常温、大気中においては通常、水を吸着して物理吸着水(表面水酸基と水分子とが水素結合を介し

て吸着)を保持していると考えられる。これを加熱処理及び／又は減圧処理することにより吸着水等の吸着物等を取り除き、リチウム遷移金属酸化物の表面に吸着サイトが出現する。加熱温度や減圧条件及び処理時間等を変えることによって、該酸化物の表面状態は変化しうる。表面状態としては、物理吸着水等の吸着物が除去されて表面水酸基が出現した状態、更に表面水酸基が脱離（水分子が水素イオンと水酸化物イオンに解離して金属酸化物表面に吸着する表面水酸基生成の逆過程）して、配位不飽和な金属イオン及び酸素イオンが出現した状態等が挙げられる。表面水酸基、配位不飽和な金属イオンや酸素イオン等は表面に混在していてもよい。温度、減圧条件、時間等の各パラメータは独立して設定することが可能である。各リチウム遷移金属酸化物の種類に応じて、所望の表面状態とするための条件を任意に決定すれば良い。例えば、一般には金属酸化物表面の物理吸着水を脱離させたい場合には、常温付近での真空排気を行えば良く、表面水酸基まで完全に脱離させたい場合には、多くの場合800～1000℃での高温真空排気が必要である。表面吸着したCO<sub>2</sub>等の他の吸着分子においても処理条件を適切に設定することにより脱離可能である。一般に処理時間は処理温度及び／又は排気の程度が高い程短くすることができ、逆に処理温度及び／又は排気の程度が低い程、長くする必要がある。具体的には、本発明における加熱処理及び／又は減圧処理としては、（A）100～200℃かつ大気圧以下の状態を0.5～24時間保持する処理、（B）加熱処理及び／又は減圧処理工程が、室温～200℃かつ1 torr以下の状態を0.5～24時間保持する処理が挙げられる加熱処理及び／又は減圧処理により所望の表面状態になったとしても、熱処理及び／又は減圧処理により発生したガスが残っている状態で常温・常圧に戻すと、表面からの脱離物が表面上に再吸着してしまうことがあるので、例えば、加熱処理及び／又は減圧処理工程の後、加熱処理及び／又は減圧処理により発生したガスを排気して除去することが好ましい。

【0031】また、前記処理工程後、化合物(A)の混合が終了するまでの作業工程においては、調整された表面状態が外界の水分子やCO<sub>2</sub>などの再吸着によって汚染され、化合物(A)が吸着不能になることを極力避けること肝要である。作業環境としては乾燥雰囲気、低CO<sub>2</sub>分圧雰囲気が好ましい。乾燥雰囲気の環境としては、通常露点0℃以下、好ましくは-30℃以下、より好ましくは-40℃以下である。低CO<sub>2</sub>分圧の環境としては、通常 $3 \times 10^{-4}$ 気圧以下、好ましくは $10^{-5}$ 気圧以下、より好ましくは $10^{-6}$ 気圧以下である。

【0032】本発明において「リチウム遷移金属酸化物の表面の吸着サイト」とは、配位不飽和な金属イオンや酸素イオン、又は表面水酸基等、ある吸着分子を吸着可能なサイトを意味する。本発明における化合物(A)は電

池に特性を与える化合物であり、リチウム遷移金属酸化物の表面の吸着サイトに吸着可能なものであればよく、具体的には例えばリチウム遷移金属酸化物表面にある水酸基、配位不飽和な金属イオンや酸素イオン等に吸着可能であればよい。従って、水酸基、配位不飽和な金属イオンや酸素イオン等に対する吸着能力を有する化合物を選択すればよい。

【0033】なお、本発明において電池に特性を与える化合物とは、例えば電池の出力特性、高温特性、低温特性、サイクル特性、保存特性等を改善する特性、電極の表面抵抗を抑える特性、ガス発生を抑制する特性、電池構成材料の劣化を抑制する特性等が挙げられる。即ち、電池の特性向上のために配合しうる化合物から任意に選択すればよい。これらの化合物を、加熱処理及び／又は減圧処理工程を施していないリチウム遷移金属酸化物に対して配合するだけであれば、その化合物の配合目的の効果のみが発現されるだけである。本発明では、それら効果に加えて更なる電池特性の低下が起こりにくくなるような改善（具体的には高温特性の改善等）を達成できる。

【0034】また電解液にある種の化合物を添加することにより電池の特性を改良する試みが種々行われているが、正極活物質と電解液界面で起こる劣化反応の進行を効果的に抑制できない可能性が高い。加えて化合物(A)は電解液に不溶もしくは難溶なものもあり、配合量を制御するのが困難と思われる。たとえ可能だとしても、電解液の種類に拘束されてしまう恐れがある。本発明は、化合物(A)をリチウム二次電池用正極活物質の表面に吸着させることにより、効果的かつ電解液の種類に無関係に高温特性の改善を可能にしたものである。

【0035】本発明において用いられる化合物(A)としては、非共有電子対及び／又は $\pi$ 電子を持つ分子を有する化合物が好ましい。その一理由として、表面水酸基が非共有電子対や $\pi$ 電子を持つ分子に対して吸収サイトとして働くことが挙げられる。水素結合により水分子が吸着するのはその一例である。より具体的には窒素、リン、砒素、アンチモン、酸素、硫黄、セレン、テルル、フッ素、塩素、臭素、ヨウ素から選択される少なくとも1種以上の元素をする化合物であり、更にはヘテロ原子として窒素、酸素、硫黄から選択される少なくとも1種以上の原子を環内構成元素に含む複素環化合物である。これらの化合物のうち、表面により強く吸着しうるものが好ましく、正極活物質表面で安定に存在させる点で耐酸化性の高いものが好ましい。また、熱力学的に安定なものが好ましく、有機化合物の場合には芳香族複素環化合物であることが好ましい。更に充放電反応に伴うLiイオンの挿入・放出や電子伝導に対する障害を少なくする点で立体障害性の低い構造をもつものや適度な電気伝導性を有するものが好ましい。加えて、充電時の発熱や高温環境下での保存あるいは使用においても安定に存在

しうる点で熱安定性の高いものが好ましい。化合物(A)に異性体が存在する場合、特定の異性体に限定されない。特に好ましい化合物としては硫化ランタン等の金属硫化物、電子求引性の置換基を有するジアゾール(ニトロイミダゾール等)、プリン誘導体、スクシンイミド誘導体等の特定の含窒素複素環化合物、サッカリンやチアントレン、トリチアン等の含硫黄複素環化合物が挙げられる。上記化合物は、1種又は複数種組み合わせ使用しても良く、また相乗効果が期待されるような他の添加剤と併用しても良い。

【0036】上記化合物の使用量は、リチウム遷移金属酸化物に対して通常0.01~20モル%、好ましくは0.1~10モル%、より好ましくは1~5モル%である。使用量が多くなると放電容量が低下する可能性があり、逆に少なくなると改善しようとする特性向上効果を得難くなる可能性がある。リチウム遷移金属酸化物中に添加された化合物(A)を混合させるには、例えば物理混合法を採用することができる。物理混合は簡便な混合方法であり、かつ変質の影響がなく、本来の効果を十分に発揮しうる点で好ましい。本発明における物理混合とは、複数の物質を単に混ぜ合わせることを意味し、混合物が化学変化してしまうような程の高温での熱処理などを伴わない混合を意味する。複数の物質をかき混ぜて正極活物質中に該化合物を分散させたものが好ましく、均一に分散されていることが好ましい。物理混合は、乾式混合が好ましい。物理混合には、乳鉢、ボールミル、ジェットミル、レディゲミキサー等を使用することができる。また正極材料中に有効に留まらせるために、電解液に溶解しにくいものが好ましい。本発明においては、加熱処理及び/又は減圧処理によりリチウム遷移金属酸化物の表面に吸着サイトが存在し、化合物(A)は該吸着サイトに吸着可能な化合物であるので、上記の混合を行うことによりリチウムマンガン酸化物の表面に、リチウムマンガン酸化物の吸着サイトを介して化合物(A)が吸着したリチウム二次電池用正極材料が得られる。

【0037】化合物(A)のリチウム遷移金属酸化物の表面への吸着の有無を判別する分析手法としては、例えば、赤外吸収、ラマン分光法、光音響分光法、メスバウアー分光法、偏光解析法等の手法が挙げられるが、これらに限定されない。本発明において、リチウム遷移金属酸化物は活物質として用いられている。なお、本発明において活物質とは該電池の起電反応のもとになる主要物質であり、Liイオンを吸蔵・放出できる物質を意味する。用いられるリチウム遷移金属酸化物は、活物質としてLiを可逆的に吸蔵・放出できるものであればよい。リチウム遷移金属酸化物中に使用される遷移金属としては、マンガン、ニッケル、コバルト、鉄、クロム、バナジウム、チタン、銅等を挙げることができる。好ましくは、マンガン、ニッケル、コバルトであり、特に好ましくはマンガン、ニッケルであり、最も好ましくはマンガ

ンである。無論、これらを複数使用することもできる。好ましいリチウム遷移金属としては、リチウムマンガン酸化物、リチウムニッケル酸化物、リチウムコバルト酸化物、リチウム鉄酸化物、リチウムクロム酸化物、リチウムバナジウム酸化物、リチウムチタン酸化物、リチウム銅酸化物等を挙げることができる。具体的な組成式としては、例えば一般式 $\text{LiMn}_2\text{O}_4$ 、 $\text{LiMnO}_2$ 、 $\text{LiNiO}_2$ 、 $\text{LiCoO}_2$ 、 $\text{LiFeO}_2$ 、 $\text{LiCrO}_2$ 、 $\text{Li}_{1+x}\text{V}_3\text{O}_8$ 、 $\text{LiV}_2\text{O}_4$ 、 $\text{LiTi}_2\text{O}_4$ 、 $\text{Li}_2\text{CuO}_2$ 、 $\text{LiCuO}_2$ で表されるような化合物等を挙げることができる。本発明の効果が顕著である点で、好ましくはリチウムマンガン酸化物、より好ましくはスピネル構造もしくは層状構造をもつリチウムマンガン酸化物、特に特に一般式 $\text{LiMn}_2\text{O}_4$ で表されるような立方晶スピネル構造を有するリチウムマンガン酸化物である。なお、上記の組成において、少量の酸素欠損、不定比性を持っていてもよい。また、酸素サイトの一部が硫黄やハロゲン元素で置換されていてもよい。さらに、リチウム遷移金属酸化物の遷移金属が占めるサイトの一部を遷移金属以外の元素で置換してもよい。

【0038】本発明で使用するリチウム遷移金属酸化物としては、特定の遷移金属をベースとして、該遷移金属サイトの一部が他の元素で置換されているのが好ましい。その結果、結晶構造の安定性を向上させることができ、これと前記化合物とを組み合わせることで相乗的に高温特性の向上を図ることができる。この効果は、特にリチウムマンガン複合酸化物を使用した際に顕著である。

【0039】この際の該遷移金属サイトの一部を置換する他元素(以下、置換元素と表記する)としては、Al、Ti、V、Cr、Mn、Fe、Co、Li、Ni、Cu、Zn、Mg、Ga、Zr等が挙げられ、好ましくはAl、Cr、Fe、Co、Li、Ni、Mg、Ga、更に好ましくはAlである。なお、遷移金属サイトは2種以上の他元素で置換されていてもよい。

【0040】置換元素による置換割合は通常ベースとなる遷移金属元素の2.5モル%以上、好ましくはベースとなる遷移金属元素の5モル%以上であり、通常ベースとなる遷移金属元素の30モル%以下、好ましくはベースとなる遷移金属元素の20モル%以下である。置換割合が少なすぎるとその高温サイクルの改善効果が充分ではない場合があり、多すぎると電池にした場合の容量が低下してしまう場合がある。

【0041】本発明で用いるリチウム遷移金属酸化物の比表面積は、通常 $0.01\text{ m}^2/\text{g}$ 以上、好ましくは $0.3\text{ m}^2/\text{g}$ 以上、より好ましくは $0.5\text{ m}^2/\text{g}$ 以上であり、また通常 $10\text{ m}^2/\text{g}$ 以下、好ましくは $1.5\text{ m}^2/\text{g}$ 以下、より好ましくは $1.0\text{ m}^2/\text{g}$ 以下である。比表面積が小さすぎるとレート特性の低下、容量の低下を招き、大きすぎると電解液等と好ましくない反応を引き



起こし、サイクル特性を低下させることがある。比表面積の測定はBET法に従う。

【0042】本願発明で用いるリチウム遷移金属酸化物の平均粒径は、通常 $0.1\mu\text{m}$ 以上、好ましくは $0.2\mu\text{m}$ 以上、さらに好ましくは $0.3\mu\text{m}$ 以上、最も好ましくは $0.5\mu\text{m}$ 以上であり、通常 $300\mu\text{m}$ 以下、好ましくは $100\mu\text{m}$ 以下、さらに好ましくは $50\mu\text{m}$ 以下、最も好ましくは $20\mu\text{m}$ 以下である。平均粒径が小さすぎると電池のサイクル劣化が大きくなったり、安全性に問題が生じたりする場合があります、大きすぎると電池の内部抵抗が大きくなり、出力が出にくくなる場合がある。

【0043】本発明の正極材料は、リチウム二次電池の正極に使用することができる。本発明の正極は、上記正極材料とバインダーとを有する。好ましくは、正極は、正極集電体と、正極材料とバインダーとを含有する正極層とからなる。このような正極層は、前記処理工程を経たりチウム遷移金属酸化物、後述の結着剤(バインダー)及び必要に応じて導電剤を溶媒でスラリー化したものを正極集電体に塗布し、乾燥することにより製造することができる。

【0044】正極中には、前記処理工程を経たりチウム遷移金属酸化物以外のリチウムイオンを吸蔵・放出する活物質をさらに含有していてもよい。正極中の活物質の割合は、通常10重量%以上、好ましくは30重量%以上、さらに好ましくは50重量%以上であり、通常99.9重量%以下、好ましくは99重量%以下である。多すぎると電極の機械的強度が劣る傾向にあり、少なすぎると容量等電池性能が劣る傾向にある。

【0045】また、正極に使用されるバインダーとしては、例えば、ポリフッ化ビニリデン、ポリテトラフルオロエチレン、フッ素化ポリフッ化ビニリデン、EPDM(エチレン-プロピレン-ジエン三元共重合体)、SBR(スチレン-ブタジエンゴム)、NBR(アクリロニトリル-ブタジエンゴム)、フッ素ゴム、ポリ酢酸ビニル、ポリメチルメタクリレート、ポリエチレン、ニトロセルロース等が挙げられる。正極層中のバインダーの割合は、通常0.1重量%以上、好ましくは1重量%以上、さらに好ましくは5重量%以上であり、通常80重量%以下、好ましくは60重量%以下、さらに好ましくは40重量%以下、最も好ましくは10重量%以下である。バインダーの割合が低すぎると、活物質を十分に保持できず正極の機械的強度が不足し、サイクル特性等の電池性能を悪化させることがあり、一方高すぎると電池容量や導電性を下げることがある。

【0046】正極層は、通常導電性を高めるため導電剤を含有する。導電剤としては、天然黒鉛、人造黒鉛等の黒鉛や、アセチレンブラック等のカーボンブラック、ニードルコックス等の無定形炭素等の炭素材料を挙げることができる。正極中の導電剤の割合は、通常0.01重

量%以上、好ましくは0.1重量%以上、さらに好ましくは1重量%以上であり、通常50重量%以下、好ましくは30重量%以下、さらに好ましくは15重量%以下である。導電剤の割合が低すぎると導電性が不十分になることがあり、逆に高すぎると電池容量が低下することがある。

【0047】また、スラリー溶媒としては、通常はバインダーを溶解あるいは分散する有機溶剤が使用される。例えば、N-メチルピロリドン、ジメチルホルムアミド、ジメチルアセトアミド、メチルエチルケトン、シクロヘキサノン、酢酸メチル、アクリル酸メチル、ジエチルトリアミン、N-N-ジメチルアミノプロピルアミン、エチレンオキシド、テトラヒドロフラン等を挙げることができる。また、水に分散剤、増粘剤等を加えてSBR等のラテックスで活物質をスラリー化することもできる。

【0048】正極層の厚さは、通常 $1\sim1000\mu\text{m}$ 、好ましくは $10\sim200\mu\text{m}$ 程度である。厚すぎると導電性が低下する傾向にあり、薄すぎると容量が低下する傾向にある。正極に使用する集電体の材質としては、アルミニウム、ステンレス鋼、ニッケルメッキ鋼等が用いられ、好ましくはアルミニウムである。集電体の厚さは、通常 $1\sim1000\mu\text{m}$ 、好ましくは $5\sim500\mu\text{m}$ 程度である。厚すぎるとリチウム二次電池全体としての容量が低下し、薄すぎると機械的強度が不足することがある。

【0049】なお、塗布・乾燥によって得られた正極層は、活物質の充填密度を上げるためローラープレス等により圧密されるのが好ましい。本発明のリチウム二次電池は、前記処理工程を経たりチウム遷移金属酸化物を活物質として用いた正極と、負極と、電解質層とを有する。そして、正極、負極及び電解質層の少なくとも1つに前記化合物が含まれてなる。その結果、高温環境下でも優れた特性を有するリチウム二次電池とすることができる。使用する前記処理工程を経た正極活物質、正極については前記同様である。

【0050】前記処理工程を経たりチウム遷移金属酸化物は、正極活物質-電解液界面における劣化反応の効果的抑制と共に、電解液自身や負極表面に対する安定化にも寄与すると考えられるため、正極、負極及び電解質層のどこに存在していてもよいが、正極に含まれるのが本発明の効果を十分に発揮する上で好ましい。この好ましい態様は、前記本発明の正極材料を含む正極を使用したリチウム二次電池と捉えることができる。従って、該好ましい態様における前記化合物(A)とリチウム遷移金属酸化物との量比等は前記同様である。

【0051】本発明の二次電池の負極に使用される負極の活物質としては、リチウムやリチウムアルミニウム合金合金などのリチウム合金であっても良いが、より安全性の高いリチウムを吸蔵、放出できる炭素材料が好まし

い。前記炭素材料は特に限定されないが、黒鉛及び、石炭系コークス、石油系コークス、石炭系ピッチの炭化物、石油系ピッチの炭化物、あるいはこれらピッチを酸化処理したものの炭化物、ニードルコークス、ピッチコークス、フェノール樹脂、結晶セルロース等の炭化物等及びこれらを一部黒鉛化した炭素材、ファーンズブラック、アセチレンブラック、ピッチ系炭素繊維等が挙げられる。

【0052】更に、 $\text{SnO}$ 、 $\text{SnO}_2$ 、 $\text{Sn}_{1-x}\text{M}_x\text{O}$  ( $\text{M}=\text{Hg}$ 、 $\text{P}$ 、 $\text{B}$ 、 $\text{Si}$ 、 $\text{Ge}$ または $\text{Sb}$ 、ただし $0 \leq x < 1$ )、 $\text{Sn}_3\text{O}_2(\text{OH})_2$ 、 $\text{Sn}_{3-x}\text{M}_x\text{O}_2(\text{OH})_2$  ( $\text{M}=\text{Mg}$ 、 $\text{P}$ 、 $\text{B}$ 、 $\text{Si}$ 、 $\text{Ge}$ 、 $\text{Sb}$ 又は $\text{Mn}$ 、ただし $0 \leq x < 3$ )、 $\text{LiSiO}_2$ 、 $\text{SiO}_2$ 又は $\text{LiSnO}_2$ 等を挙げることができる。なお、これらの中から選ばれる2種以上の混合物として用いてもよい。

【0053】負極は通常、正極の場合と同様、負極層を集電体上に形成されてなる。この際使用するバインダーや、必要に応じて使用される導電剤やスラリー溶媒としては、正極で使用するものと同様のものを使用することができる。また、負極の集電体としては、銅、ニッケル、ステンレス鋼、ニッケルメッキ鋼等が使用され、好ましくは銅が用いられる。

【0054】正極と負極との間にセパレーターを使用する場合は、微多孔性の高分子フィルムが用いられ、ナイロン、セルロースアセテート、ニトロセルロース、ポリスルホン、ポリアクリロニトリル、ポリフッ化ビニリデン、ポリプロピレン、ポリエチレン、ポリブテン等のポリオレフィン高分子よりなるものが用いられる。セパレータの化学的及び電気化学的安定性は重要な因子である。この点からポリオレフィン系高分子が好ましく、電池セパレータの目的の一つである自己閉塞温度の点からポリエチレン製であることが望ましい。

【0055】ポリエチレンセパレーターの場合、高温形状維持性の点から超高分子量ポリエチレンであることが好ましく、その分子量の下限は好ましくは50万、さらに好ましくは100万、最も好ましくは150万である。他方分子量の上限は、好ましくは500万、更に好ましくは400万、最も好ましくは300万である。分子量が大きすぎると、流動性が低すぎて加熱された時セパレータの孔が閉塞しない場合があるからである。

【0056】また、本発明のリチウム二次電池における電解質層を構成する電解質には、例えば公知の有機電解液、高分子固体電解質、ゲル状電解質、無機固体電解質等を用いることができるが、中でも有機電解液が好ましい。有機電解液は、有機溶媒と溶質から構成される。有機溶媒としては特に限定されるものではないが、例えばカーボネート類、エーテル類、ケトン類、スルホラン系化合物、ラクトン類、ニトリル類、塩素化炭化水素類、エーテル類、アミン類、エステル類、アミド類、リン酸エステル化合物等を使用することができる。これらの代

表的なものを列挙すると、ジメチルカーボネート、ジエチルカーボネート、プロピレンカーボネート、エチレンカーボネート、ビニレンカーボネート、テトラヒドロフラン、2-メチルテトラヒドロフラン、1, 4-ジオキサン、4-メチル-2-ペンタノン、1, 2-ジメトキシエタン、1, 2-ジエトキシエタン、γ-ブチロラクトン、1, 3-ジオキソラン、4-メチル-1, 3-ジオキソラン、ジエチルエーテル、スルホラン、メチルスルホラン、アセトニトリル、プロピオニトリル、ベンズニトリル、ブチロニトリル、バレロニトリル、1, 2-ジクロロエタン、ジメチルホルムアミド、ジメチルスルホキシド、リン酸トリメチル、リン酸トリエチル等の単独もしくは二種類以上の混合溶媒が使用できる。

【0057】上述の有機溶媒には、電解質を解離させるために高誘電率溶媒が含まれることが好ましい。ここで、高誘電率溶媒とは、25℃における比誘電率が20以上の化合物を意味する。高誘電率溶媒の中で、エチレンカーボネート、プロピレンカーボネート及びそれらの水素原子をハロゲン等の他の元素又はアルキル基等で置換した化合物が電解液中に含まれることが好ましい。高誘電率化合物の、電解液に占める割合は、好ましくは20重量%以上、更に好ましくは30重量%以上、最も好ましくは40重量%以上である。該化合物の含有量が少ないと、所望の電池特性が得られない場合があるからである。

【0058】またこの溶媒に溶解させる溶質として特に限定されるものではないが、従来公知のいずれもが使用でき、 $\text{LiClO}_4$ 、 $\text{LiAsF}_6$ 、 $\text{LiPF}_6$ 、 $\text{LiBF}_4$ 、 $\text{LiB}(\text{C}_6\text{H}_5)_4$ 、 $\text{LiCl}$ 、 $\text{LiBr}$ 、 $\text{CH}_3\text{SO}_3\text{Li}$ 、 $\text{CF}_3\text{SO}_3\text{Li}$ 、 $\text{LiN}(\text{SO}_2\text{CF}_3)_2$ 、 $\text{LiN}(\text{SO}_2\text{C}_2\text{F}_5)_2$ 、 $\text{LiC}(\text{SO}_2\text{CF}_3)_3$ 、 $\text{LiN}(\text{SO}_3\text{CF}_3)_2$ 等が挙げられ、これらのうち少なくとも1種以上のものを用いることができる。また、 $\text{CO}_2$ 、 $\text{N}_2\text{O}$ 、 $\text{CO}$ 、 $\text{SO}_2$ 等のガスやポリサルファイド $\text{S}_x^{2-}$ など負極表面にリチウムイオンの効率よい充放電を可能にする良好な皮膜を生成する添加剤を任意の割合で上記単独又は混合溶媒に添加してもよい。

【0059】高分子固体電解質を使用する場合にも、この高分子に公知のものを用いることができ、特にリチウムイオンに対するイオン導電性の高い高分子を使用することが好ましく、例えば、ポリエチレンオキサライド、ポリプロピレンオキサライド、ポリエチレンイミン等が好ましく使用され、またこの高分子に対して上記の溶質と共に、上記の溶媒を加えてゲル状電解質として使用することも可能である。

【0060】無機固体電解質を使用する場合にも、この無機物に公知の結晶質、非晶質固体電解質を用いることができる。結晶質の固体電解質としては例えば、 $\text{LiI}$ 、 $\text{Li}_3\text{N}$ 、 $\text{Li}_{1+x}\text{M}_x\text{Ti}_{2-x}(\text{PO}_4)_3$  ( $\text{M}=\text{Al}$ 、 $\text{Sc}$ 、 $\text{Y}$ 、 $\text{La}$ )、 $\text{Li}_{0.5-3x}\text{RE}_{0.5+x}\text{TiO}$

$\text{RE}=\text{La}, \text{Pr}, \text{Nd}, \text{Sm}$ ) 等が挙げられ、非晶質の固体電解質としては例えば、 $4.9 \text{ LiI}-34.1 \text{ Li}_2\text{O}-6.1 \text{ B}_2\text{O}_3$ 、 $33.3 \text{ Li}_2\text{O}-66.7 \text{ SiO}_2$  等の酸化物ガラスや  $0.45 \text{ LiI}-0.37 \text{ Li}_2\text{S}-0.26 \text{ B}_2\text{S}_3$ 、 $0.30 \text{ LiI}-0.42 \text{ Li}_2\text{S}-0.28 \text{ SiS}_2$  等の硫化物ガラス等が挙げられる。これらのうち少なくとも1種以上のものを用いることができる。

#### 【0061】

【実施例】以下実施例によって本発明の方法をさらに具体的に説明する。

〔リチウムマンガン複合酸化物の調製〕スピネル型のリチウムマンガン複合酸化物  $\text{Li}[\text{Mn}_{1.85}\text{Al}_{0.11}\text{Li}_{0.04}]\text{O}_4$  を以下のように作製した。

【0062】三酸化二マンガ ( $\text{Mn}_2\text{O}_3$ )、炭酸リチウム ( $\text{Li}_2\text{CO}_3$ )、及びペーライト ( $\text{AlOOH}$ ) を出発原料とし、それぞれの化合物のモル比が  $0.94:0.52:0.10$  [ $\text{Li}:\text{Mn}:\text{Al}$  のモル比が  $1.04:1.88:0.10$ ] となるように配合した。この配合物をジェットミルを用いて均一な混合物とした。得られた混合物を大気中で  $500^\circ\text{C}$  (昇温速度:  $5^\circ\text{C}/\text{min}$ )、 $600^\circ\text{C}$  (昇温速度:  $5^\circ\text{C}/\text{min}$ )、 $700^\circ\text{C}$  (昇温速度:  $5^\circ\text{C}/\text{min}$ )、 $800^\circ\text{C}$  (昇温速度:  $5^\circ\text{C}/\text{min}$ ) にて順次各々6時間仮焼し、次に大気中で  $900^\circ\text{C}$  (昇温速度:  $5^\circ\text{C}/\text{min}$ ) にて24時間本焼し、次いで  $300^\circ\text{C}$  まで冷却速度:  $0.2^\circ\text{C}/\text{min}$  で冷却し、その後自然冷却で室温まで充分徐冷し取り出した。元素分析したところ、 $\text{Li}[\text{Mn}_{1.85}\text{Al}_{0.11}\text{Li}_{0.04}]\text{O}_4$  が得られていた。

#### 【0063】実施例1

相対湿度25%に保ったデシケータ内に保存した  $\text{Li}_{1.04}\text{Mn}_{1.85}\text{Al}_{0.11}\text{O}_4$  なる、 $\text{Mn}$  サイトの一部が  $\text{Li}$  と  $\text{Al}$  で置換された立方晶スピネル構造を有するリチウムマンガン酸化物を  $120^\circ\text{C}$ 、かつ1 torr 以下の状態を1時間保持して乾燥処理工程を行った後、4-ニトロイミダゾールをリチウムマンガン酸化物に対して2モル%の割合で添加混合したものを正極材料として用いた。なお、ここで用いたリチウムマンガン酸化物の BET 比表面積は  $0.9 \text{ m}^2/\text{g}$ 、5分間の超音波分散後、レーザ一回折式粒度分布測定から求めたメジアン径は  $7.4 \mu\text{m}$  であった。

#### 【0064】比較例1

実施例1と同様のリチウムマンガン酸化物を、乾燥処理工程を行わず、かつ化合物(A)も添加・混合せずにそのまま正極材料として用いた。

#### 比較例2

実施例1と同様のリチウムマンガン酸化物(相対湿度25%に保ったデシケータ内に保存したもの)を使用し、乾燥処理工程を行わず、4-ニトロイミダゾールをリチウムマンガン酸化物に対して2モル%の割合で添加混合したものを正極材料として用いた。

#### 【0065】比較例3

実施例1と同様のリチウムマンガン酸化物を使用し、これを  $120^\circ\text{C}$ 、かつ1 torr 以下の状態を1時間保持して乾燥処理工程を行った後、化合物(A)を添加・混合せずにそのまま正極材料として用いた。

#### 試験例(電池評価)

以下の方法で本発明の実施例、比較例の電池評価を行った。

#### 【0066】1. 正極の作成と容量確認

正極材料を75重量%、アセチレンブラックを20重量%、ポリテトラフルオロエチレンパウダーを5重量%の割合で秤量したものを乳鉢で十分混合し、薄くシート状にし、 $9 \text{ mm}$ φ、 $12 \text{ mm}$ φのポンチで打ち抜いた。この際全体重量は各々約8mg、約18mgになるように調整した。これをAlのエキスバンドメタルに圧着して正極とした。

【0067】次に、正極の容量を確認した。即ち、 $9 \text{ mm}$ φに打ち抜いた前記正極を試験極、 $\text{Li}$  金属を対極として電池セルを組んだ。この電池セルに  $0.5 \text{ mA}/\text{cm}^2$  の定電流充電すなわち、正極からリチウムイオンを放出させる反応を上限  $4.35 \text{ V}$  で行い、ついで  $0.5 \text{ mA}/\text{cm}^2$  の定電流放電すなわち正極にリチウムイオンを吸蔵させる試験を下限  $3.2 \text{ V}$  で行った。この際、正極活物質単位重量当たりの初期充電容量を  $Q_s(\text{C})$  ( $\text{mAh}/\text{g}$ )、初期放電容量を  $Q_s(\text{D})$  ( $\text{mAh}/\text{g}$ ) とした。

#### 【0068】2. 負極の作成と容量確認

負極活物質としての平均粒径約  $8\sim10 \mu\text{m}$  の黒鉛粉末( $d_{002}=3.35 \text{ \AA}$ )と、バインダーとしてのポリフッ化ビニリデンとを重量比で92.5:7.5の割合で秤量し、これをN-メチルピロリドン溶液中で混合し、負極合剤スラリーとした。このスラリーを  $20 \mu\text{m}$  厚さの銅箔の片面に塗布し、乾燥して溶媒を蒸発させた後、 $12 \text{ mm}$ φに打ち抜き、 $0.5 \text{ ton}/\text{cm}^2$  でプレス処理をしたものを負極とした。

【0069】なお、この負極を試験極、 $\text{Li}$  金属を対極として電池セルを組み、 $0.2 \text{ mA}/\text{cm}^2$  の定電流で負極に  $\text{Li}$  イオンを吸蔵させる試験を下限  $0 \text{ V}$  で行った際の負極活物質単位重量当たりの初期吸蔵容量を  $Q_f$  ( $\text{mAh}/\text{g}$ ) とした。

#### 3. 電池セルの組立

コイン型セルを使用して、電池性能を評価した。即ち、正極缶の上に  $12 \text{ mm}$ φに打ち抜いた前記正極を置き、その上にセパレータとして  $25 \mu\text{m}$  の多孔性ポリエチレンフィルムを置き、ポリプロピレン製ガasketで押さえた後、前記負極を置き、厚み調整用のスペーサーを置いた後、非水電解液溶液として、1モル/リットルの六フッ化リン酸リチウム ( $\text{LiPF}_6$ ) を溶解させたエチレンカーボネート (EC) とジエチルカーボネート (DEC) との体積分率3:7の混合溶媒を用い、これを電池

内に加えて充分しみ込ませた後、負極缶を載せ電池を封口した。

【0070】なお、この時、正極活物質の重量と負極活物質重量のバランスは、ほぼ

【0071】

【数1】正極活物質量〔g〕／負極活物質量〔g〕＝  
( $Q_f / 1.2$ ) /  $Q_s(C)$

となるよう設定した。

#### 4. 試験方法

この様に得られた電池の高温特性を比較するため、電池の1時間率電流値、即ち1Cを

【0072】

【数2】

$1C [mA] = Q_s(D) \times \text{正極活物質量} [g] / [h]$

と設定し、以下の試験を行った。まず室温で定電流0.2C充放電2サイクルおよび定電流1C充放電1サイク

ルを行い、次に50℃の高温で定電流0.2C充放電1サイクル、ついで定電流1C充放電100サイクルの試験を行った。なお充電上限は4.2V下限電圧は3.0Vとした。

【0073】この時50℃での1C充放電100サイクル試験における1サイクル目放電容量 $Q_h(1)$ に対する、100サイクル目の放電容量 $Q_h(100)$ の割合を高温サイクル容量維持率P、即ち、

【0074】

【数3】 $P [\%] = \{ Q_h(100) / Q_h(1) \} \times 100$

とし、この値で電池の高温特性を比較した。実施例及び比較例における、50℃での1C充放電100サイクル試験での初期放電容量、及び高温サイクル容量維持率Pを表-1に示す。

【0075】

【表1】

表-1

	初期放電容量 (50℃、1C)	高温サイクル容量維持率 (50℃、1C)
実施例1	90 mAh/g	87 %
比較例1	94 mAh/g	75 %
比較例2	89 mAh/g	85 %
比較例3	92 mAh/g	78 %

【0076】また、実施例1並びに比較例1乃至3における、50℃サイクル試験でのサイクルー放電容量維持率の相関図を図1に示す。実施例と比較例とを比較すると、本発明品は高温でのサイクル特性がより向上することが分かる。

【0077】

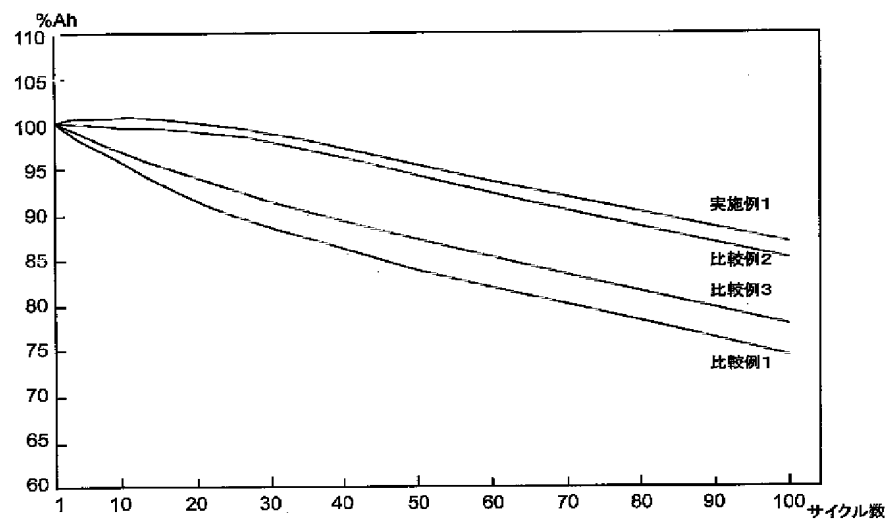
【発明の効果】本発明により、リチウム遷移金属酸化物を使用した場合、電池特性の低下が起こりにくくなるよ

うに改善されたリチウム二次電池用正極材料の製造方法及びその正極材料、リチウム二次電池用正極及びリチウム二次電池を提供することができる。しいてはリチウム遷移金属酸化物の保存環境による電池性能のばらつきを抑えることができる。

【図面の簡単な説明】

【図1】 50℃での1C充放電100サイクル試験におけるサイクルー放電容量維持率相関図である。

【図1】



フロントページの続き

F ターム(参考) 5H029 AJ05 AJ14 AK03 AL06 AL12  
AM03 AM04 AM05 AM07 CJ02  
CJ08 CJ12 CJ28 DJ16 DJ17  
EJ03 HJ07 HJ14  
5H050 AA07 AA19 BA17 CA09 CB02  
CB07 CB08 CB12 DA09 EA01  
FA17 FA19 GA02 GA10 GA12  
GA27 HA07 HA14 HA20